

(11) Numéro de publication : **0 334 715 B1**

(12)

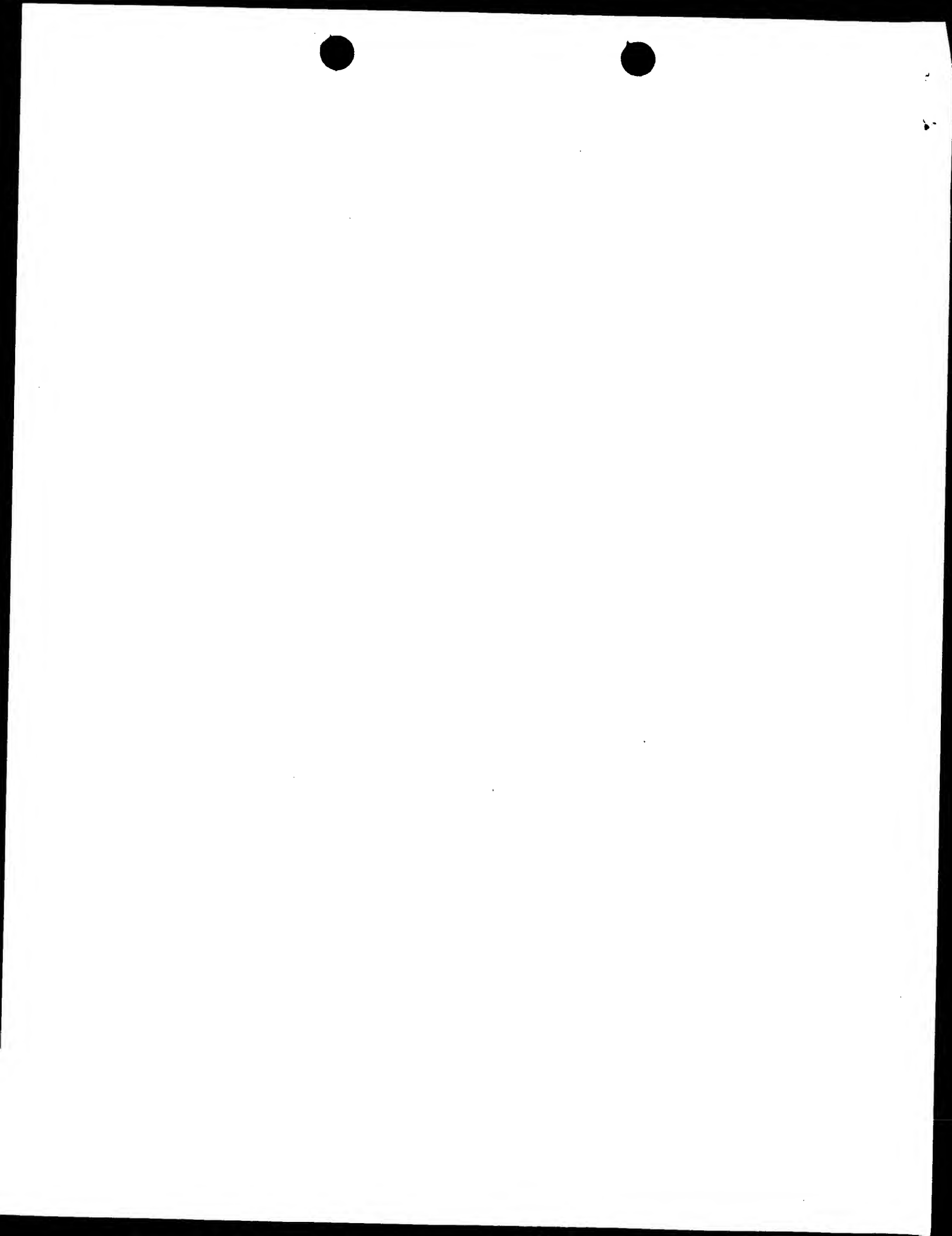
FASCICULE DE BREVET EUROPEEN(45) Date de publication du fascicule du brevet :
26.05.93 Bulletin 93/21(51) Int. Cl.⁵ : **C08F 279/02, C08F 2/14,**
// (C08F279/02, 212:06)(21) Numéro de dépôt : **89400705.3**(22) Date de dépôt : **14.03.89**

(54) Procédé de fabrication de résine vinyliaromatique choc directement à partir de butadiène.

(30) Priorité : **24.03.88 FR 8803876**(43) Date de publication de la demande :
27.09.89 Bulletin 89/39(45) Mention de la délivrance du brevet :
26.05.93 Bulletin 93/21(84) Etats contractants désignés :
AT BE DE FR GB IT NL SE(56) Documents cités :
EP-A- 0 059 231
FR-A- 1 128 271
GB-A- 1 013 205
US-A- 3 264 374
US-A- 3 299 178
US-A- 3 723 575(73) Titulaire : **ELF ATOCHEM S.A.**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)(72) Inventeur : **Daban, Jean-François**
Chemin Nontoulleu
F-64800 Nay (FR)
Inventeur : **Moura, Jean-Louis**
12, Rue Puymornes
F-64140 Billère (FR)
Inventeur : **Nicol, Pascal**
7, Rue René Cassin
F-64000 Pau (FR)
Inventeur : **Orozco, Laurence**
10, Résidence Estibette Rue Laffitte
F-64140 Billère (FR)
Inventeur : **Meunier, Gilles**
Bourg de Mazarolles
F-64230 Lescar (FR)(74) Mandataire : **Folret, Claude et al**
ELF ATOCHEM S.A. Département Propriété
Industrielle La Défense 10 - Cedex 42
F-92091 Paris-La-Défense (FR)**EP 0 334 715 B1**

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS



EP 0 334 715 B1

Description

La présente invention concerne un procédé de polymérisation d'un monomère vinylaromatique dans la dissolution de polybutadiène résultant directement de la polymérisation du butadiène. Ce mode de polymérisation est particulièrement adapté à la fabrication de résine vinylaromatique choc tel que styrénique choc.

Ces résines styréniques, telles que parmi les plus connues le polystyrène-choc ou l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), possédant une bonne tenue mécanique résultent de l'introduction de polybutadiène dans le milieu de polymérisation du monomère vinylaromatique ou de son mélange avec un autre monomère polymérisable possédant une fonction éthylénique.

Dans les procédés classiques, le polybutadiène, préparé préalablement, est dissous dans le monomère vinylaromatique associé ou non à un tiers solvant avant la polymérisation. Le polybutadiène, selon divers procédés connus, résulte de la polymérisation en milieu solvant inerte, de butadiène en présence d'un catalyseur de polymérisation anionique. Un tel procédé est décrit, avec comme catalyseur un composé du lithium, dans le brevet des Etats Unis d'Amérique 3 317 918. Dans ces procédés, le polybutadiène, après destruction du catalyseur, est récupéré sous forme pour le moins excessivement visqueuse après traitement d'élimination des résidus catalytiques, du solvant et du monomère non réagi. Ce traitement constitue une étape influençant les caractéristiques du polybutadiène en ce qu'elle entraîne une certaine réticulation qui présente ensuite des inconvénients dans la fabrication de la résine styrénique choc.

Pour utiliser ce polybutadiène dans la fabrication des résines vinylaromatiques-chocs, il est indispensable, avant la polymérisation en masse ou masse-suspension, de le mettre en solution dans le monomère vinylaromatique pour donner au polymère styrénique les propriétés finales souhaitées. La préparation de la solution polybutadiène-monomère vinylaromatique nécessite un équipement non négligeable et un temps important pour réaliser une mise en solution de l'élastomère dans le monomère. Le polybutadiène réticulé se dissolvant mal, la solution obtenue doit être préalablement filtrée avant la polymérisation du monomère vinylaromatique pour éviter l'encrassement de l'appareillage.

En outre le polybutadiène, ayant perdu par réticulation des liaisons éthyléniques, est moins apte au greffage sur les chaînes vinylaromatiques. Cela entraîne une réduction de sa compatibilité avec le polyvinylaromatique, et en conséquence, une diminution des propriétés mécaniques de la résine choc finale et des défauts d'aspect apparaissant entre autres sous forme de picots (fish eyes).

Pour toutes ces raisons ont été recherchées des méthodes de préparation du polybutadiène permettant d'éviter des manipulations inopportunes.

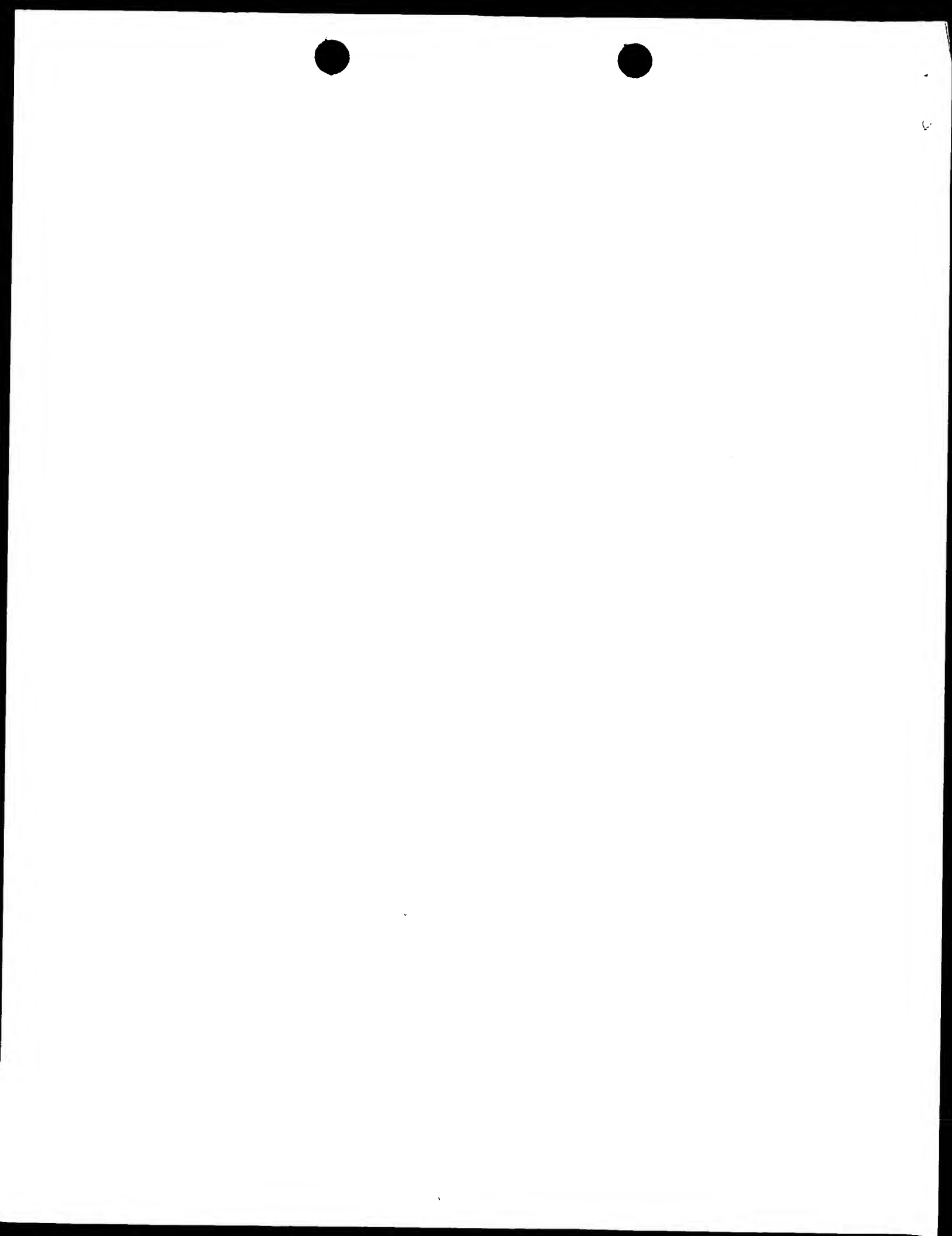
C'est ainsi que selon la demande EP 0059231 on polymérise partiellement le butadiène anioniquement en présence de monomère vinylaromatique avec un composé du lithium comme catalyseur. Selon ce procédé on obtient un copolymère butadiène-vinylaromatique que l'on peut immédiatement, après mélange avec un monomère vinylaromatique, passer en polymérisation. Cette technique simplifie effectivement la préparation du polybutadiène et la préparation du polymère-choc en ce que respectivement elle supprime d'une part l'étape d'élimination du solvant et de séchage du polybutadiène, et d'autre part l'étape de broyage et de mise en solution du polybutadiène dans le monomère vinylaromatique. Elle présente cependant au moins deux inconvénients majeurs. Le premier est de fabriquer, non pas un polybutadiène pur, mais un copolymère de butadiène-vinylaromatique. Le second est le danger représenté par le contact du catalyseur anionique avec le monomère vinylaromatique pouvant entraîner des emballements de réaction et à la limite l'explosion du réacteur.

C'est pourquoi, comme il est indiqué dans cette EP 0059231, afin d'éviter une polymérisation rapide incontrôlée du monomère vinylaromatique, il est nécessaire de travailler impérativement au dessous de 50°C et de ne polymériser que partiellement le butadiène d'où opération obligatoire d'élimination du butadiène non réagi en fin de réaction.

Selon la présente invention, on remédie à ces inconvénients en procédant à une polymérisation anionique du butadiène en présence, d'un solvant inerte vis à vis du butadiène et des monomères vinylaromatiques et plus particulièrement du styrène. L'éthylbenzène est recommandé comme solvant bien qu'entre autres on puisse également utiliser le toluène, le benzène, le cyclohexane.

La polymérisation du butadiène achevée et après destruction du catalyseur on poursuit la polymérisation par ajout dans le milieu de monomère vinylaromatique. Aucune opération de purification et d'élimination de tiers produits, solvant ou monomère, n'est nécessaire bien que le butadiène non réagi puisse être éliminé par exemple par distillation sous vide si on le souhaite.

En fait le procédé de fabrication selon l'invention de résine vinylaromatique choc par polymérisation radicalaire en milieu solvant inerte d'un monomère vinylaromatique en présence d'un polybutadiène est caractérisé en ce que l'on polymérise anioniquement du butadiène dans un solvant inerte vis à vis du butadiène et du monomère vinylaromatique puis après destruction du catalyseur anionique, on initie, après ajout de monomère vinylaromatique dans le milieu la polymérisation radicalaire.



EP 0 334 715 B1

Pour être complet, le procédé de préparation préféré est caractérisé en ce que dans 20 à 50 % en poids de solvant par rapport au butadiène total mis en réaction, on prépare par polymérisation anionique du butadiène à une température comprise entre 20 et 130° C une dissolution de polybutadiène dans le solvant, et en ce que, après destruction du catalyseur anionique on poursuit la polymérisation, après ajout de monomère viny-
 5 nylaromatique dans la dissolution et initiation radicalaire, à une température comprise entre 90 et 170° C.

D'une façon plus détaillée le procédé de préparation consiste à polymériser le butadiène dans une quantité suffisante de solvant inerte pour maintenir sous une forme sensiblement fluide le polybutadiène final, la polymérisation étant initiée par un catalyseur anionique à base de préférence de lithium. La quantité d'éthylben-
 10 zène mise en oeuvre est habituellement comprise entre 20 et 50 % en poids du butadiène total. La température de polymérisation du butadiène peut varier dans une large gamme comprise entre 20 et 130° C et de préférence de 55 à 130° C. Compte tenu de la souplesse de la réaction il est possible d'autoréguler la température de polymérisation par apport continu du butadiène dans le milieu. Un tel système permet de réaliser la polymé-
 15 risation dans le minimum de temps pour le minimum de dépense d'énergie.

De façon générale la polymérisation s'effectue dans un réacteur muni des moyens habituels de chauffage, de refroidissement, d'agitation et de reflux.

Les catalyseurs préférés au lithium sont connus, ils sont en particulier décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 317 918, le plus utilisé étant le n-butyllithium (n-BuLi).

En fin de polymérisation du butadiène la désactivation du catalyseur est réalisée par addition d'un composé donneur de proton. A titre d'exemple on peut citer: l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'acide acétique
 20 et l'acide propionique. Ce composé est introduit dans le milieu réactionnel, dilué éventuellement dans un solvant inerte, en quantité suffisante pour détruire les sites actifs.

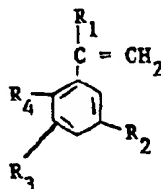
La solution obtenue de polybutadiène dans le solvant peut être conservée telle quelle. On préfère cepen-
 25 dant après destruction du catalyseur poursuivre l'opération de fabrication du polymère-choc en introduisant dans le milieu polybutadiène le monomère vinyaromatique et éventuellement les promoteurs de radicaux li-
 30 bres.

Le polybutadiène obtenu selon le procédé de l'invention correspond en tous points au polybutadiène de l'art antérieur et possède de façon générale un poids moléculaire de l'ordre de 50 000 à 700 000.

De façon plus détaillée le procédé de fabrication du polymère-choc consiste à introduire dans le réacteur contenant le polybutadiène en solution dans le solvant, le catalyseur anionique étant détruit, le monomère viny-
 30 aromatique.

De préférence la solution de polybutadiène n'a pas à être refroidie. La réaction de polymérisation radicalaire peut être initiée de façon connue à partir d'initiateurs de radicaux libres conventionnels comme les composés peroxydiques, azo, ou, azo et peroxydiques. La création de radicaux libres peut encore être initiée ther-
 35 miquement. Généralement la polymérisation radicalaire s'effectue à une température d'environ 80 à 170°C et mieux de 110 à 170°C lors de l'initiation thermique. Durant au moins la partie initiale de la polymérisation et tout au moins jusqu'à l'inversion de phase, c'est-à-dire l'apparition de préférence de 18 à 35 % d'extrait sec dans le réacteur, il est recommandé de maintenir une agitation dans le réacteur. Un appareillage pour une telle polymérisation est décrit dans le brevet des Etats Unis d'Amérique 3 243 481. Quand le degré de polymérisation du monomère mis en oeuvre est atteint, le polymère est séparé du solvant et du monomère vinyaromatique
 40 qui n'a pas polymérisé par un traitement à chaud, de l'ordre de 180 à 250°C, éventuellement sous vide, dans une chambre de dévolatilisation pour éliminer les composés volatils.

Le monomère vinyaromatique utilisé dans le procédé répond à la formule connue



dans laquelle R₁ est l'hydrogène ou le groupement méthyle, R₂, R₃ et R₄ étant choisis parmi l'hydrogène et les groupements alkyles possédant jusqu'à 10 atomes de carbone, avec la limitation que le nombre total des atomes de carbone de R₂, R₃ et R₄ n'est pas supérieur à 10. Parmi ces monomères vinyaromatiques les plus
 55 connus sont le styrène, le vinyltoluène, l'alpha méthylstyrène, le para t-butylstyrène, le 3,4-diméthylstyrène, le 2-éthylhexylstyrène, le n-décylstyrène et le n-butylstyrène.

Par monomère vinyaromatique, on entend également les mélanges de monomère vinyaromatique avec

EP 0 334 715 B1

au moins un autre monomère polymérisable contenant une fonction éthylénique. Parmi ces monomères, les plus couramment associés au vinylaromatique sont: l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'éthacrylonitrile et mélanges de ceux-ci, les acrylates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthyl-2 hexyle.

Il n'est pas exclu d'ajouter, à n'importe quel moment de la polymérisation du monomère vinylaromatique, les adjuvants habituels aux polymères vinylaromatiques. Ce peuvent être en particulier des anti-oxydants ou des lubrifiants comme des huiles minérales.

L'intérêt de la technique est d'obtenir par un procédé simplifié des produits à taux de gels et taux de greffage améliorés.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

(a) Dans un réacteur de 6 litres équipé des moyens habituels de régulation de température, de reflux et d'agitation on charge, après une purge à l'azote et plusieurs lavage avec une solution de n-BuLi dans l'éthylbenzène, 600 g. d'éthylbenzène séchés sur tamis moléculaire (E A) et 3,5 ml d'une solution de 1,6 M de n-BuLi dans l'hexane. La polymérisation est amorcée par introduction continue de butadiène.

La température dans le réacteur s'élève rapidement de 20 à 80°C réglée ultérieurement à 80°C par ajout régulier de butadiène. Après 1,5 heure et addition totale de 870 g. de butadiène, la polymérisation est arrêtée par adjonction d'éthanol.

Une fraction de polybutadiène obtenu est récupérée pour déterminer la masse moléculaire ainsi que la microstructure qui figurent dans le tableau I ci-après.

(b) A 213 g. de solution de polybutadiène obtenue dans les conditions décrites en (a), on ajoute sans refroidir le milieu 100 g. de styrène préchauffé et 36 g. d'huile minérale hydrogénée à plus de 95 % (type PRIMOL). Après agitation pour homogénéiser le mélange on obtient une solution limpide et visqueuse. La température du milieu réactionnel, maintenu sous agitation, est élevée de 80 à 110°C. Lorsque l'extract sec dans le réacteur est de 30 %, le volume en réaction est transféré dans une enceinte équipée d'un système permettant d'homogénéiser la masse visqueuse et dans laquelle la polymérisation est achevée avec la programmation de température suivante : 2,5 heures à 175°C et 0,5 heure à 240°C sous vide.

(c) 96 g. d'un polybutadiène (bas cis) fabriqué et séché industriellement dont les caractéristiques moléculaires données dans le tableau I, sont très comparables à celles obtenues pour le polybutadiène de l'exemple 1-a, sont traités de la même façon que dans l'exemple 1-b. Pour se trouver rigoureusement dans les mêmes conditions ont été ajoutés 55 g. d'éthylbenzène. Dans ce cas la dissolution du polybutadiène dans le mélange styrène-éthylbenzène est très longue, environ 14 heures pour obtenir une solution limpide. Les résultats acquis sur le polymère choc final sont moins performants.

EXEMPLE 2

(a) Le procédé décrit en 1-b est repris pour traiter 640 g. d'une solution d'un polybutadiène haut-cis, dont les caractéristiques sont données dans le tableau I, fabriqué industriellement et conservé dans son solvant de polymérisation : 85 % en masse de toluène.

La dissolution est immédiate ; les résultats d'analyse sur le polymère choc obtenu dans les conditions de l'exemple 1-b figurent dans le tableau II.

(b) 96 g. du même polybutadiène après séchage industriel dans une chambre de dévolatilisation à haute température, sont traités de manière analogue à celle décrite en 1-c. La dissolution est très longue, environ, 15 heures. La qualité du polymère choc obtenu s'en trouve diminuée.

EP 0 334 715 B1

TABLEAU I

5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55

MASSSES MOLECULAIRES ET MICROSTRUCTURES DES DIFFERENTS
 POLYBUTADIENES DES EXEMPLES

Polybutadiène	Mn	Mw	I	% cis	% trans	% vinyl
				1,4	1,4	
Exemple 1-a	198 000	446 000	2,3	51,0	39,0	9,0
Exemple 1-c	182 000	434 000	2,4	50,7	39,1	10,2
Exemple 2-a	103 000	368 000	3,6	94,0	4,0	2,0
Exemple 2-b	77 000	362 000	4,7	94,0	3,0	3,0

Mn = Masse moléculaire en nombre

Mw = Masse moléculaire en poids

I = Indice de polymolécularité $\frac{Mw}{Mn}$

Le % vinyl correspond au pourcentage d'isomère vinyl 1,2 obtenu par addition 1,2 du monomère butadiène sur la chaîne de polybutadiène.

EP 0 334 715 B1

TABLEAU II

TAUX DE GELS ET POURCENTAGE DE POLYSTYRENE GREFFE OBTENUS
POUR LES POLYSTYRENES OBTENUS DANS LES EXEMPLES

Polystyrène choc	Taux de gels %	Polystyrène greffé %
Exemple 1-b.	0	11,6
Exemple 1-c	0,2	8,4
Exemple 2-a	0,03	9,6
Exemple 2-b	0,11	6,8

Pour obtenir le taux de gel, le polystyrène choc est dissous dans le toluène. On précipite ensuite de la solution par le méthanol le polystyrène homopolymérisé et le polystyrène greffé sur polybutadiène. Le taux de gel est obtenu par filtration sur un filtre de 10 microns du produit dissous dans le toluène et récupération des microgels en suspension.

Par extraction par solvant, mélange cyclohexane-acétone à 20-80 en volume, on sépare du produit précipité le polystyrène homopolymère greffé sur le polybutadiène.

Revendications

- Procédé de fabrication de résine vinylaromatique choc par polymérisation radicalaire en milieu solvant inerte d'un monomère vinylaromatique en présence d'un polybutadiène caractérisé en ce que l'on polymérise anioniquement du butadiène dans un solvant inerte vis à vis du butadiène et du monomère vinylaromatique puis après destruction du catalyseur anionique, on initie, après ajout de monomère vinylaromatique dans le milieu la polymérisation radicalaire.
- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que dans 20 à 50 % en poids de solvant par rapport au butadiène total mis en réaction on prépare par polymérisation anionique du butadiène à une température comprise entre 20 et 130°C une dissolution de polybutadiène dans le solvant et en ce que, après destruction du catalyseur anionique on poursuit la polymérisation, après ajout de monomère vinylaromatique dans la dissolution et initiation radicalaire, à une température comprise entre 90 et 170°C.
- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le solvant est l'éthylbenzène.



EP 0 334 715 B1

Claims

1. A process for the preparation of a high-impact (sic. choc) vinylaromatic resin by the radical polymerization in an inert solvent medium of a vinylaromatic monomer in the presence of a polybutadiene, characterized in that firstly the butadiene is polymerized anionically in a solvent which is inert to the butadiene and the vinylaromatic monomer, and then, after the anionic catalyst has been inactivated, the vinylaromatic monomer is added to the medium and radical polymerization is initiated.
2. A process according to claim 1, characterized in that a dissolution of polybutadiene in the solvent is obtained by anionic polymerization of the butadiene at a temperature of from 20 to 130°C, the amount of solvent being from 20 to 50% by weight based on the total weight of butadiene reacted and, after the anionic catalyst has been inactivated and the vinylaromatic monomer has been added to the dissolution and radical initiation, polymerization is continued at a temperature of from 90 to 170°C.
3. A process according to one of claims 1 or 2, characterized in that the solvent is ethyl benzene.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines vinylaromatischen, schlagfesten Harzes durch Radikalpolymerisation eines vinylaromatischen Monomeren in einem inerten Lösungsmittel und in Gegenwart eines Polybutadiens, dadurch gekennzeichnet, daß man das Butadien in einem gegenüber dem Butadien und dem vinylaromatischen Monomeren inerten Lösungsmittel anionisch polymerisiert und dann nach der Zerstörung des anionischen Katalysators und der Hinzufügung des vinylaromatischen Monomeren zu der Polymerisationsmischung die radikalische Polymerisation initiiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in 20 bis 50 Gewichtsprozent Lösungsmittel, bezogen auf das gesamte umzusetzende Butadien, durch anionische Polymerisation des Butadiens bei einer Temperatur zwischen 20°C und 130°C eine Lösung von Polybutadien in dem Lösungsmittel herstellt und nach der Zerstörung des anionischen Katalysators und Zugabe des vinylaromatischen Monomeren zur Lösung und Einleitung der radikalischen Startreaktion die Polymerisation bei einer Temperatur zwischen 90°C und 170°C fortsetzt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Ethylbenzol ist.





PATENT NO EP (UK).....**0334715**.....

89400705.3

THE BRITISH LIBRARY
SCIENCE REFERENCE AND INFORMATION SERVICE

TRANSLATION OF EUROPEAN PATENT (UK)
UNDER SECTION 77 (6) (a)

Date of Publication of the Translation.....**07 JUL 1993**.....

For official use

Your reference

72223/AP/DA

COPY

Notes

Please type, or write in dark ink using CAPITAL letters.

A prescribed fee is payable with this form. For details, please contact the Patent Office (telephone 071-438 4700).

Paragraph 1 of Schedule 4 to the Patents Rules 1990 governs the completion and filing of this form.

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English, in duplicate, of:

- the whole description
- those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings)

including all drawings, whether or not these contain any textual matter but excluding the front page which contains bibliographic information. The translation must be verified to the satisfaction of the Comptroller as corresponding to the original text.

**The
Patent
Office**

**Filing of translation of
European Patent (UK) under
Section 77(6)(a)**

Form 54/77

Patents Act 1977

① European Patent number

- 1 Please give the European Patent number:
0334715

② Proprietor's details

- 2 Please give the full name(s) and address(es) of the proprietor(s) of the European Patent (UK):

Name

ELF ATOCHEM S.A.

Address

**4 & 8, Cours Michelet,
F-92800 Puteaux, (Hauts-de-Seine),
France**

Postcode

ADP number
(if known):

③ European Patent Bulletin date

- 3 Please give the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin or, if it has not yet been published, the date on which it will be published:

Date

26. 05. 93.
(day month year)

Please turn over ➡

4 Agent's details

4 Please give name of agent (if any):

PAGE WHITE & FARRER

5 An address for service in the United Kingdom must be supplied.

5 Address for service

5 Please give a name and address in the United Kingdom to which all correspondence will be sent:

Name PAGE WHITE & FARRER

Address 54 DOUGHTY STREET,
LONDON,

Postcode WC1N 2LS.

ADP number 1255003
(if known)

Signature

Please sign here →

Signed

PAGE WHITE & FARRER

Date

28. 5. 93.

(day month year)

Reminder

Have you attached:

☒ one duplicate copy of this form?

☒ two copies of the translation including any drawings (verified to the satisfaction of the Comptroller)?

☐ any continuation sheets (if appropriate)?

72223/AP

Re.: European Patent Application No. 89400705.3

I, Michael Hugh Patrick McCarthy, M.A.(Oxon),
L.-ès-L., F.I.L., 209, Stafford Road, Caterham, Surrey CR3 6JN, hereby
declare that I am the translator of the document attached and certify that
the following is a true translation to the best of my knowledge and belief.

Signature of Translator *M.H.P. McCarthy*

Dated this 7th day of November 1992.

The invention relates to a process for the polymerization of a vinylaromatic monomer in the dissolution of polybutadiene resulting directly from the polymerization of butadiene. This polymerization method is particularly well adapted to the production of high-impact vinylaromatic resin, such as high-impact styrene resin.

Said styrene resins, the best known of which include high-impact polystyrene or acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), have a satisfactory mechanical behaviour resulting from the introduction of polybutadiene into the polymerization medium of the vinylaromatic monomer or of its mixture with another polymerizable monomer having an ethylene function.

In the conventional processes, the previously prepared polybutadiene is dissolved in the vinylaromatic monomer, which may or may not be associated with a third solvent prior to polymerization. In various prior art processes the polybutadiene results from the polymerization in an inert solvent medium of butadiene in the presence of an anionic polymerization catalyst. Such a process is disclosed, the catalyst being a lithium compound, in US Patent Specification 3 317 918. In these processes, after the inactivation of the catalyst the polybutadiene is recovered in an at least excessively viscous form after treatment for the elimination of the catalytic residues, the solvent and the unreacted monomer. This treatment forms a stage influencing the characteristics of the polybutadiene, in that it causes some crosslinkage which then

causes disadvantages in the production of the high-impact styrene resin.

To use said polybutadiene in the preparation of high-impact vinylaromatic resins, prior to mass or mass/suspension polymerization, it is indispensable to put the polybutadiene into solution in the vinylaromatic monomer in order to confer the required final properties on the styrene polymer. The preparation of the vinylaromatic monomer/polybutadiene solution calls for an appreciable amount of equipment and a considerable time to produce a solution of the elastomer in the monomer. Since the crosslinked polybutadiene does not dissolve well, the solution obtained must first of all be filtered prior to the polymerization of the vinylaromatic monomer, to prevent the apparatus from becoming dirty.

Moreover, since the polybutadiene has lost ethylene bonds by crosslinkage, it is less suitable for grafting on to the vinylaromatic chains. This reduces its compatibility with the polyvinyl aromatic and therefore reduces the mechanical properties of the final high-impact resin and produces defects in appearance, taking inter alia the form of "fish eyes".

For all these reasons an attempt has been made to discover methods of preparing polybutadiene which enable unsuitable handlings to be avoided.

Thus, according to European Patent Application 0059231, the butadiene is partially polymerized anionically in the presence of

vinylaromatic monomer with a lithium compound as catalyst. By that process a butadiene/vinylaromatic copolymer can be obtained which can immediately be polymerized after being mixed with a vinylaromatic monomer. That technique in fact simplifies the preparation of the polybutadiene and the preparation of the high-impact polymer, since on the one hand it suppresses the stage of solvent elimination and polybutadiene drying, and on the other hand the stage of crushing and putting the polybutadiene into solution in the vinylaromatic monomer. However, the technique has at least two major disadvantages. The first is to produce not a pure polybutadiene, but a butadiene/vinylaromatic copolymer. The second is the risk that contact between the anionic catalyst and the vinylaromatic monomer may cause the reaction to run away and at the worst make the reactor explode.

This is why, as indicated in European Patent 0059231, to avoid a fast uncontrolled polymerization of the vinylaromatic monomer, it is absolutely necessary to perform operations below 50°C and to polymerize the butadiene only partially, so that unreacted butadiene must be eliminated at the end of the reaction.

According to the present invention these disadvantages are obviated by performing an anionic polymerization of the butadiene in a solvent which is inert to butadiene and vinylaromatic monomers, more particularly styrene. Ethyl benzene is recommended as the solvent, although inter alia use can also be made of toluene, benzene, cyclohexane.

When the butadiene has been polymerized and the catalyst inactivated, polymerization is continued by the addition of vinylaromatic monomer to the medium. There is no need for any operation of purification or elimination of third products, solvent or monomer, although the unreacted butadiene can be eliminated, for example, by distillation in vacuo, if so desired.

The process according to the invention for the preparation of a high-impact vinylaromatic resin by the radical polymerization in an inert solvent medium of a vinylaromatic monomer in the presence of a polybutadiene is characterized in that firstly the butadiene is polymerized anionically in a solvent which is inert to the butadiene and the vinylaromatic monomer and then, after the anionic catalyst has been inactivated the vinylaromatic monomer is added to the medium and radical polymerization is initiated.

To be complete the preferred preparation process is characterized in that a dissolution of polybutadiene in the solvent is obtained by anionic polymerization of the butadiene at a temperature of from 20 to 130°C, the amount of solvent being from 20 to 50% by weight based on the total weight of butadiene reacted and, after the anionic catalyst has been inactivated and the vinylaromatic monomer has been added to the dissolution and radical initiation, polymerization is continued at a temperature of from 90 to 170°C.

In greater detail, the preparation process consists in polymerizing the butadiene in a sufficient quantity of inert

solvent to keep the final butadiene in a substantially fluid form, polymerization being initiated by an anionic catalyst, preferably based on lithium. The amount of ethyl benzene used is normally from 20 to 50% by weight based on the total weight of butadiene. The polymerization temperature of butadiene may vary over a wide range of from 20 to 130°C, preferably from 50 to 130°C. Having regard to the flexibility of the reaction, the polymerization temperature can be self-regulated by the continuous addition of butadiene to the medium. Such a system enables polymerization to be performed in the minimum of time for the minimum expenditure of energy.

In a general way polymerization is performed in a reactor having normal heating, cooling, agitating and reflux means.

The preferred lithium catalysts are known, being more particularly disclosed in US Patent Specification 3 317 918, the most widely used being n-butyllithium (n-BuLi).

At the end of the butadiene polymerization the catalyst is inactivated by the addition of a proton donor compound. By way of example, these can be water, methanol, ethanol, propanol, acetic acid and propionic acid. This compound is introduced into the reaction medium, possibly diluted in an inert solvent, in a quantity sufficient to inactivate the active centres.

The solution of polybutadiene in the solvent obtained can be kept as it is. However, it is preferable after the inactivation of the catalyst to continue the operation of preparing the high-

impact polymer by introducing the vinylaromatic monomer and possibly the promoters of free radicals into the polybutadiene medium.

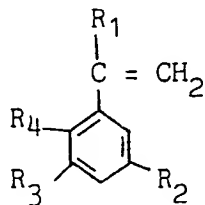
The polybutadiene obtained by the process according to the invention corresponds in all points to the prior art polybutadiene and generally has a molecular weight of the order of 50 000 to 700 000.

In greater detail, the process for the preparation of the high-impact polymer consists in introducing the vinylaromatic monomer into the reactor containing the polybutadiene in solution in the solvent after the inactivation of the anionic catalyst.

Preferably, the polybutadiene solution must not be cooled. The radical polymerization reaction can be initiated in known manner starting from conventional free radical initiators, such as the peroxide compounds, the azo compounds or the azo and peroxide compounds. The creation of free radicals can also be initiated thermally. As a rule radical polymerization is performed at a temperature of approximately 60 to 170°C, preferably from 110 to 170°C, during thermal initiation. During at least the initial part of polymerization and at the very least up to phase inversion - i.e., the appearance of preferably 18 to 35% of dry extract in the reactor - it is recommended to keep the reactor agitated. An apparatus for such a polymerization is disclosed in US Patent No. 3 243 481. When the degree of polymerization of the monomer used has been reached, the polymer is separated from the solvent and the vinylaromatic monomer which

has not polymerized by a hot treatment, of the order of 180 to 250°C, possibly in vacuo, in a devolatilization chamber to eliminate the volatile components.

The vinylaromatic monomer used in the process corresponds to the known formula



where R_1 is hydrogen or the methyl group, R_2 , R_3 and R_4 being selected from hydrogen and the alkyl groups having up to 10 atoms of carbon, with the limitation that the total number of carbon atoms of R_2 , R_3 and R_4 is not greater than 10. Amongst these vinylaromatic monomers the best known are styrene, vinyl toluene, alpha methyl styrene, para t-butyl styrene, 3,4-dimethyl styrene, 2-ethylhexyl styrene, n-decyl styrene and n-butyl styrene.

The term vinylaromatic monomer is also understood to mean mixtures of vinylaromatic monomer with at least one other polymerizable monomer containing an ethylene function. Amongst said monomers those most frequently associated with vinylaromatic are acrylonitrile, methacrylonitrile, ethacrylonitrile, and mixtures thereof, methylacrylate, ethylacrylate, butylacrylate, 2-ethyl hexyl.

It is not out of the question to add at any time during the polymerization of the vinylaromatic monomer, the usual adjuvants to the vinylaromatic polymers. These can more particularly be antioxidants or lubricants, such as mineral oils.

The advantage of the technique is to obtain products with improved gel and grafting rates by a simplified process. The following Examples illustrate the invention.

EXAMPLE 1

(a) After nitrogen purging and several washings with a solution of n-BuLi in ethyl benzene, 600 g of ethyl benzene dried on a molecular sieve (E A) and 3.5 ml of a solution of 1.6 M n-BuLi in hexane were introduced into a 6 litre reactor having the usual temperature-regulating, reflux and agitating means. Polymerization was initiated by the continuous introduction of butadiene.

The temperature in the reactor quickly rose from 20 to 80°C, being subsequently controlled at 80°C by the regular addition of butadiene. After 1.5 hours and a total addition of 870 g of butadiene, polymerization was stopped by the addition of ethanol.

A fraction of the polybutadiene obtained was recovered to determine the molecular weight and microstructure, which are shown in Table I below.

(b) 100 g of preheated styrene and 36 g of more than 95% hydrogenated mineral oil (PRIMOL type) were added, without cooling the medium, to 213 g of a polybutadiene solution obtained in the conditions described in (a). After agitation to homogenize the mixture, a clear, viscous solution was obtained. The temperature of the reaction medium, which was kept agitated, was raised from 80 to 110°C. When there was 30% dry extract in the reactor, the volume reacting was transferred to an enclosure

which had a system enabling the viscous substance to be homogenized and in which polymerization was completed with the following temperature programme: 2.5 hours at 175°C and 0.5 hour at 240°C in vacuo.

(c) 96 g of a polybutadiene (low cis) manufactured and dried industrially and whose molecular characteristics, given in Table I, were very comparable to those obtained for the polybutadiene of Example 1 (a), were treated in the same way as in Example 1 (b). To obtain strictly identical conditions, 55 g of ethyl benzene were added. In this case the dissolution of the polybutadiene in the styrene/ethyl benzene mixture was very prolonged, taking approximately 14 hours to obtain a clear solution. The results obtained for the final high-impact polymer were less satisfactory.

EXAMPLE 2

(a) The process disclosed in 1(b) was repeated to treat 640 g of a solution of a high cis polybutadiene whose features are given in Table I and which was industrially produced and preserved in its polymerization solvent: 85% by weight of toluene.

Dissolution was immediate; Table II shows the results of analyzing the high-impact polymer obtained in the conditions of Example 1(b).

(b) After industrial drying in a devolatilization chamber at elevated temperature, 96 g of the same polybutadiene were treated in a similar manner to that described in 1(c). Dissolution was very prolonged, about 15 hours. The quality of the high-impact polymer obtained was reduced thereby.

TABLE I

MOLECULAR WEIGHTS AND MICROSTRUCTURES OF THE VARIOUS
POLYBUTADIENES OF THE EXAMPLES

Polybutadiene	Mn	Mw	I	% cis 1.4	% trans 1.4	% vinyl
Example 1(a)	198 000	446 000	2.3	51.0	39.0	9.0
Example 1(c)	182 000	434 000	2.4	50.7	39.1	10.2
Example 2(a)	103 000	368 000	3.6	94.0	4.0	2.0
Example 2(b)	77 000	362 000	4.7	94.0	3.0	3.0

Mn = molecular mass by number

Mw = molecular mass by weight

I = polymolecularite index $\frac{Mw}{Mn}$

The % vinyl corresponds to the percentage of 1,2 vinyl isomer obtained by addition of the 1,2 butadiene monomer to the polybutadiene chain.

TABLE II

GEL RATE AND PERCENTAGE OF GRAFTED POLYSTYRENE OBTAINED
FOR THE POLYSTYRENES OBTAINED IN THE EXAMPLES

High-impact polystyrene	Gel rate %	Grafted polystyrene %
Example 1(b)	0	11.6
Example 1(c)	0.2	8.4
Example 2(a)	0.03	9.6
Example 2(b)	0.11	6.8

To obtain the gel rate, the high-impact polystyrene was dissolved in toluene. Then the homopolymerized polystyrene and the polystyrene grafted on polybutadiene were precipitated from the solution with methanol. The gel rate was obtained by filtration on a 10 μ filter of the product dissolved in the toluene and recovery of the microgels in suspension.

By extraction using a solvent, a 20-80 by volume cyclohexane/acetone mixture, the homopolymer polystyrene grafted on the polybutadiene was separated from the precipitated product.

CLAIMS:

1. A process for the preparation of a high-impact (sic. choc) vinylaromatic resin by the radical polymerization in an inert solvent medium of a vinylaromatic monomer in the presence of a polybutadiene, characterized in that firstly the butadiene is polymerized anionically in a solvent which is inert to the butadiene and the vinylaromatic monomer, and then, after the anionic catalyst has been inactivated, the vinylaromatic monomer is added to the medium and radical polymerization is initiated.

2. A process according to claim 1, characterized in that a dissolution of polybutadiene in the solvent is obtained by anionic polymerization of the butadiene at a temperature of from 20 to 130°C, the amount of solvent being from 20 to 50% by weight based on the total weight of butadiene reacted and, after the anionic catalyst has been inactivated and the vinylaromatic monomer has been added to the dissolution and radical initiation, polymerization is continued at a temperature of from 90 to 170°C.

3. A process according to one of claims 1 or 2, characterized in that the solvent is ethyl benzene.

